

aThis Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B49

2/9/1 CA SEARCH(R) (Dialog® File 399) (c) 2002 American Chemical Society. All rights reserved.

137311705 CA: 137(21)311705n PATENT

Cost-effective method for manufacture of cyclic polyester oligomers and polyesters

Inventor (Author): Honda, Keisuke; Ichikawa, Tomoko; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho ; JP 2002317041 A2 **Date:** 20021031

Application: JP 2001120915 (20010419)

Pages: 8 pp.

CODEN: JKXXAF

Language: Japanese

Class: C08G-063/81A

Abstract:

The oligomer-manufg. method includes using recycled solvents contg. .ltoreq.10% unreacted compds. Polyesters having high d.p. are economically manufd. by the method. Thus, linear ethylene glycol-terephthalic acid oligomer was cyclized in the presence of tetraisopropyl titanate in recycled .alpha.-methylnaphthalene contg. 2.5% unreacted compds. to give a cyclic oligomer. 80 parts of which was fed into an extruder with 20 parts PET chip and extruded to give PET having intrinsic viscosity 1.31. (Abstract ordered from CAS)

Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

Identifiers: polyester cyclooligomerization solvent recycling, cyclic PET oligomer manuf solvent recycling

Descriptors:

Polyesters,preparation ...

cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

Polymerization ...

cyclooligomerization; cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

CAS Registry Numbers:

9022-20-2P 24968-12-5P 25610-17-7P 26062-94-2P cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

25038-59-9P preparation, cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-317041
(P2002-317041A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int. Cl.
C 0 8 G 63/81

識別記号

F I
C 0 8 G 63/81

ターミナル (参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-120915 (P2001-120915)

(22) 出願日 平成13年4月19日 (2001. 4. 19)

(71) 出願人 00003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 市川 智子

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ポリエステルオリゴマーの製造方法、およびポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高重合度ポリエステルの製造において、従来公知の製造方法に比べ、経済性が高められた環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【解決手段】 ジカルボン酸成分とジオール成分をエステル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴマーを製造するに際して、環状ポリエステルオリゴマーを製造する反応槽から排出された反応溶媒の少なくとも一部を該反応槽に戻して繰り返し使用する際、反応溶媒に含まれる未反応物が10重量%以下であることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸成分とジオール成分をエステル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴマーを製造するに際して、環状ポリエステルオリゴマーを製造する反応槽から排出された反応溶媒の少なくとも一部を該反応槽に戻して繰り返し使用する際、反応溶媒に含まれる未反応物が10重量%以下であることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項2】仕込みモル比（ジオール成分/ジカルボン酸成分）1.0～1.6でジカルボン酸成分とジオール成分をエステル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることを特徴とする請求項1記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項3】ジカルボン酸成分とジオール成分を連続重合プロセスでエステル化反応させることを特徴とする請求項1または2記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項4】直鎖状ポリエステルを用いることを特徴とする請求項1記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項5】反応溶媒が、炭素数6以上の化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項6】環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度が2～10であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用触媒と接触せしめて開環重合してポリエステルを製造する方法。

【請求項8】ポリエステルがポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはこれらの共重合物であることを特徴とする請求項7記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、直鎖状ポリエステルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステル、触媒及び反応溶媒を用いた環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば産業資材用途の繊維には高い強度が要求されており、ポリアルキレンテレフタレートを高分子量化することによ

って繊維強度を向上させる方法が提案されている。

【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、熔融重合を行った後、固相重合により高重合度化する方法が広く用いられている。しかしながら、固相重合により高重合度化する方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、固相重合を行うにはポリエステルチップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞留時間が長いことから、その生産性を大きく改善することが求められている。

【0005】このような課題に対して、例えばW096/22319号公報では、熔融状態にある重合度5～35のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、120～210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させるか、または重合度5～35のペレット状の非晶質ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを120～210℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを230～240℃で固相重合を行う方法が提案されている。これにより、熔融重合工程を省略して固相重合を行うことで、設備費の低減を提案している。しかし、ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを高重合度化させるためには、固相重合工程にてかなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善するには不十分である。

【0006】一方、環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合反応が注目を集めている。例えば、マクロモレキュラーズ（ブルネル、31（4782）、1998）（Macromolecules (Daniel J. Brunelle, 31(4782), 1998)）に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの開環重合に関して、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られることを報告している。該報告においては、ジオールと塩化テレフタロイルを原料に用いて立体障害のないアミン触媒存在下で重合させることによって環状ポリエステルオリゴマーが調製されている。しかし、アミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩化物を用いる従来法は、環境面で不利な塩化物を要求すると共に、副生物のアミン塩の形成に関わって高価な再循環段階を要求するので好ましくない。

【0007】また、特開平8-225633号公報に提案されている大環状ポリエステルオリゴマーは、低粘度を示し、緻密な繊維性プレフォームに容易に含浸し得ることから複合材用のマトリクスとして注目されている。また、大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリマーよりもかなり低い温度で熔融し重合することから、熔融流れ、重合及び結晶化が等温的に生じ得るので、熱的なりサイクルに要求される時間、経費及び工具が少なくて済むことが挙げられている。しかし、環状ポリエ

の仕込みモル比が1.1~1.5となる範囲であり、さらに好ましくは1.25~1.40となる範囲である。

【0018】本発明の目的において、経済的に環状ポリエステルオリゴマーを製造するためには、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0~1.6となる範囲において、連続重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることが好ましい。ここで、連続重合プロセスとは、従来公知のエステル化反応槽、予備重合槽及び最終重合槽の3槽以上からなるものであり、本発明における、連続重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いるとは、エステル化反応が実質的に終了するエステル化反応槽を経由したものでも良く、その後の予備重合槽を経由したものでもよい。ここで、予備重合槽における重合反応の方法は、従来公知のいずれの方法を適用しても良く、例えば、反応物を昇温するとともに減圧して脱離してくるジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所定の重合度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わりに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を適用することができる。

【0019】また、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0~1.6となる範囲において、連続重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2~30であることが好ましく、より好ましくは2~10であり、さらに好ましくは2.5~4.0である。よって、好ましい直鎖状ポリエステルオリゴマーを得るためには、連続重合プロセスにおけるエステル化反応槽を経由したものをを用いることがより好ましい。かかる連続重合プロセスに関しては、従来既知の熔融重合工程を行う連続重合装置において、エステル化反応槽と予備重合槽との間の反応物移送液配管に分岐管を設置しておき、ギアポンプ等にて移送量を制御する方法をとっても良く、また、環状ポリエステルオリゴマーの製造に関するプロセスのための連続重合プロセスにおいてエステル化反応を行っても良い。

【0020】本発明では、環状ポリエステルオリゴマーを合成開始までの任意の時点で反応系へ従来公知の種々のエステル化触媒を添加せしめることで、さらにエステル化反応の反応速度を向上させ、より経済的に反応を進行せしめることができるが、エステル化触媒を添加せずにエステル化反応を行っても、従来公知の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に比べ経済的に優れているため、特に限定されない。具体的なエステル化触媒の化合物としては、エステル化触媒能を有することが知られているスズ化合物及び/またはチタン化合物が好ましい。なお、環状ポリエステルオリゴマーを合成開始までの任

意の時点とは、ジカルボン酸とジオールのスラリー調製時及びエステル化反応工程における任意の時点を指す。

【0021】スズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げられる。これらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合したり、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むことができる。

【0022】また、チタン化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラステアрилチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シュウ酸チタニルチウム等が挙げられる。特にその中でも、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物及びチタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物が好ましい。ここで、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物とは、例えばチタンアルコキシド化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲル法により製造されるが、特に限定されるものではない。また、チタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物とは、例えばエチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントラミン6酢酸、クエン酸、マレイン酸またはこれらの混合物等のキレート剤を含有するチタン化合物であるが、特に限定されるものではない。

【0023】なお、エステル化触媒の添加量は、得られるポリマーに対して金属重量で、0.0001重量%~0.2重量%であることが、エステル化反応の反応速度及び最終的に得られるポリマーの色調の点から好ましく、0.0005重量%~0.1重量%であることがさらに好ましい。

【0024】一方、B法としては、直鎖状ポリエステルを従来公知の方法により製造しても良く、また回収ポリエステルを用いても良い。

【0025】本発明において、上記直鎖状ポリエステルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステルを用いれば、環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に関しては、従来公知の方法にて行っても良いが、環状ポリエステルオリゴマーを製造する反応槽から排出された反応溶媒の少なくとも一部を該反応槽に戻して繰り返し使用する必要がある。この際、反応溶媒に含まれる未反応物が10重量%以下であることが環状ポリエステルオリゴマーの収率及び経済性の点から必要である。より好ましくは5重量%以下であり、さらに好ましくは3重量%以下である。なお、反応溶媒に含まれる未反応物とは、原料であるジカルボン酸成分、ジオール成分及びそれらの副生物や、直鎖状ポリエステルオリゴマーを指す。

【0026】ここで、環状ポリエステルオリゴマーの製造に用いられる反応溶媒及び環化触媒に関して、例え

[illegible]

る成長反応を阻害するため、重合度の低いポリマーが得られたいする。

【0035】本発明において、環状ポリエステルオリゴマーと環状ポリエステルオリゴマー用触媒との接触に関しては、160～320℃の範囲内の温度で行えば良く、環状ポリエステルオリゴマーの溶解性を高めるため、溶融状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を行っても良い。熱可塑性ポリマーとしては、付加重合系であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル等、縮合系であるポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキッド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエステルが好ましい。特にその中でも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体が好ましい。

【0036】また、環状ポリエステルオリゴマーと溶融状態にある熱可塑性ポリマーとを混合する場合、連続重合プロセスにおける予備重合または最終重合槽を経由したポリマーに対して、該反応槽と開環重合反応槽の間の反応物移送配管に静的混合装置を設置しておき、該装置の直前に分岐管を通じて環状ポリエステルオリゴマーを供給する等の方法をとっても良い。また、連続重合プロセスにおける最終重合槽を経由してチップ化した熱可塑性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマーと環状ポリエステルオリゴマーを押出機にて溶融混合しても良い。ここで、押出機は特に限定されるものではないが、従来公知のものとして、1軸型混練機、2軸型混練機、ベント付き混練機等が挙げられる。

【0037】本発明において、環状ポリエステルオリゴマーと溶融状態にある熱可塑性ポリマーとを混合する場合、得られたポリエステルの固有粘度は0.65以上であることが好ましく、より好ましくは0.70以上の高重合度ポリエステルである。

【0038】また、本発明において、耐熱性の向上や色調の改善を目的として、最終的に得られるポリエステルに対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合物を添加しても良い。また、本発明において、必要に応じて公知の化合物、例えば脱消しのための無機粒子、酸化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添加、含有しても良い。

【0039】上記したように、本発明は、環状ポリエステルオリゴマーを製造する反応槽から排出された反応溶媒の少なくとも一部を該反応槽に戻して繰り返し使用する際、反応溶媒に含まれる未反応物を10重量%以下にして環状ポリエステルオリゴマーを製造することで、従

来公知の固相重合プロセスや開環重合プロセスよりも経済的に高重合度ポリエステルを得ることが可能となる。

【0040】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1) ポリマーの固有粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2) 反応溶媒中の未反応物の定量

液体クロマトグラフにおいて、予め測定した各重合度の低重合体ピーク面積の比率(UV吸収基準:%)から算出した。

(3) 環状ポリエステルオリゴマーの純度及び平均重合度

液体クロマトグラフにおいて、予め測定した各重合度の低重合体ピーク面積の比率(UV吸収基準:%)から算出した。

【0041】実施例1

20 主として第1エステル化反応槽、第2エステル化反応槽及び重縮合反応槽の3つの反応槽からなる連続重合装置において、予めテレフタル酸16、6重量部とエチレングリコール8、2重量部を混拌、調製したスラリーを23、8重量部/時の供給速度で第1エステル化反応槽に供給した。第1エステル化反応槽での平均滞留時間は3時間50分、反応温度250℃、反応圧力1.013×10⁵Paであり、得られる反応物の平均重合度は3.0であった。この直鎖状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程1とする。

30 【0042】この反応物を連続的に抜き出し、環状ポリエステルオリゴマー合成の反応槽に送液した。この反応槽では、反応溶媒として未反応物が2.5重量%含有されている回収 α -メチルナフタレンを、触媒としてテトライソプロピルチタネートを用いた。該反応槽の平均滞留時間は50分であった。得られた反応物を溶媒除去槽に送液し、 α -メチルナフタレンを除去した後、続いて固体析出槽に送液し、ヘキサンを添加することで、溶媒中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、速心分離・流動床式乾燥機を経由することで、ヘキサンから分離し、環状ポリエステルオリゴマーを得た。この環状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程2とする。なお、反応溶媒として用いた α -メチルナフタレンを回収し、反応槽に戻した。

40 【0043】さらに、この反応物を連続的に抜き出し、別途製造したポリエチレンテレフタレートチップを混合比がオリゴマー/ポリマー=80/20となるように2軸押出機に供給した。なお、2軸押出機に、開環重合触媒としてテトライソプロピルチタネートを添加した。この2軸押出機の平均滞留時間は10分であり、得られた
50 ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は1.31であ

った。この開環重合によりポリエステルを製造する工程を工程3とする。

【0044】工程2以降に要した平均滞留時間は1時間であり、経済的に高重合度のポリエステルの製造することができた。

【0045】実施例2

実施例1中の工程1における直鎖状ポリエステルオリゴマー合成のかわりに、ポリエチレンテレフタレートを原料として、環状ポリエステルオリゴマー合成を行った。

工程2における反応溶媒として、未反応物が3.9重量%含有されているm-テルフェニルを用い、工程3におけるオリゴマー/ポリマー濃合比、ポリマー及び触媒の種類を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。

【0046】得られたポリマーの固有粘度は1.01、工程2以降に要した平均滞留時間は1時間50分であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0047】実施例3

出発原料としてポリブチレンテレフタレートを用い、反

応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。

【0048】得られたポリマーの固有粘度は1.12、工程2以降に要した平均滞留時間は2時間であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0049】実施例4

出発原料としてプロピレングリコール及びテレフタル酸を用い、反応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。

【0050】得られたポリマーの固有粘度は1.05、工程2以降に要した平均滞留時間は1時間10分であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0051】比較例

本発明外の未反応物を含有した反応溶媒を用いて環状オリゴマー合成を行ったため、最終的に得られるポリマーの重合度は低いものとなった。

【0052】

【表1】

工程1 (直鎖状 オリゴマー合成 または重合 工程)	反応 条件	原料(モノマー、 酸またはモノマーの 比、 触媒、 溶媒、 平均滞留時間 (時:分) プロセス形式	実施例1 35/65 1.33 なし 3:50 連続重合	実施例2 65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	実施例3 65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	実施例4 65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	比較例 65/35 1.33 なし 3:50 連続重合
工程2 (直鎖状オリゴマー 合成)	反応 条件	原料(モノマー、 酸またはモノマーの 比、 触媒、 溶媒、 平均滞留時間 (時:分)	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合
工程3 (高重合度 オリゴマー合成 または重合 工程)	反応 条件	原料(モノマー、 酸またはモノマーの 比、 触媒、 溶媒、 平均滞留時間 (時:分)	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合	65/35 1.33 なし 3:50 連続重合
工程2以降 の工程合計(時:分)	ポリマーの固有粘度		1:00	1:00	1:00	1:00	1:00

*1触媒: TBT=トリブチルチン、MBO=メチルブチルチン、TPT=トリブチルチン

[0053]

【発明の効果】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの*

*製造方法により、従来公知の製造方法に比べ、より経済的に高重合度ポリエステルを得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC01 AC02 AC04
BA02 BA03 BA04 BA05 BA08
BA09 BA10 BC07 BF09 BF25
CA02 CA06 CB05 CB06 CB10
CC05 CD00 J8023 J8043
JF251 JF371 KE03 KE07
LA02 LA05